第22講

②ペプチド

α‒アミノ酸が縮合したもの。このときに生成するアミド結合を**ペプチド結合**とよぶ。

注：ペプチドの前に付く数詞はペプチド結合の数ではなく，α‒アミノ酸の数である。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第22講　演習問題

29

(1)　水溶液中でのグリシンの電離および電離定数は次式で表される。

第1電離：$CH_2(NH_3{}^+)COOH \rightleftarrows CH_2(NH_3{}^+)COO^- + H^+$　$K_1 = 4.0 \times 10^{-3}$mol/L

第2電離：$CH_2(NH_3{}^+)COO^- \rightleftarrows CH_2(NH_2)COO^- + H^+$　$K_2 = 2.5 \times 10^{-10}$mol/L

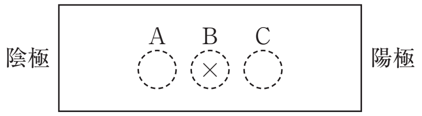
グリシンは，中性付近の水溶液中では(イ)イオンの状態で最も多く存在するが，酸性にすると(ロ)イオンの状態が多くなる。

問1　(イ)，(ロ)に適合する語句を漢字で答えよ。

問2　グリシンの等電点を計算し，小数第1位まで示せ。

問3　0.10mol/Lのグリシン塩酸塩$CH_2(NH_3Cl)COOH$水溶液10mLに，0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を5.0mL加えたときのpHを計算し，小数第1位まで示せ。ただし，$\log 2 = 0.3$とする。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。



図

(2)　アスパラギン酸を，少量の濃硫酸を含むエタノール中で煮沸したところ，アスパラギン酸以外に三つのアスパラギン酸由来の化合物(①～③)が得られた。これら四つの化合物の混合水溶液の少量をpH6.0の緩衝液で湿らせたろ紙の中央(図，×の位置)にたらし，図のように電極を配置して高電圧をかけた。その後，ニンヒドリン溶液を噴霧してドライヤーで加熱したところ，四つの化合物は，点線で囲ったA～Cどれかの位置に紫色のスポットとして検出された(図)。

問4　下線部の反応で得られたアスパラギン酸由来の化合物(①～③)の構造式をかけ。ただし，どの化合物に①～③を対応させるかは任意とし，鏡像(光学)異性体は考慮しない。また，①～③はA～Cのどの位置に検出されたかを答えよ。ただし，アスパラギン酸の側鎖は$-CH_2COOH$とする。

問5　この実験をpH6.0の緩衝液の代わりにpH1.0の緩衝液を用いて行ったとすると，問4で対応させたアスパラギン酸由来の化合物(①～③)はそれぞれ下の(a)～(c)のどの位置に検出されると考えられるか。また，pH12.0の緩衝液を用いた場合はどうなると考えられるか。それぞれ(a)～(c)の記号で答えよ。

(a)　最初にたらした位置より陰極側

(b)　最初にたらした位置

(c)　最初にたらした位置より陽極側

30

(1)　グリシン，アラニン，フェニルアラニンの各１分子で構成されている鎖状トリペプチドの，(a)構造異性体は何種類あるか，(b)鏡像(光学)異性体まで含めたときの異性体は何種類あるか，答えよ。

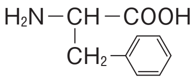
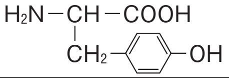
(2)　アラニンだけで構成されるポリペプチド2.157gに含まれるすべての窒素原子をアンモニアに変化させたところ，0.030molのアンモニア分子が得られた。このポリペプチドはいくつのアラニンからできているか。

(3)　下表の８種類のα-アミノ酸のうち，異なる３つを構成成分とするトリペプチドXの一次構造を決めるために，次の操作を行った。

操作１：トリペプチドXをエタノールに溶かし，少量の濃硫酸を加えて加熱したところ，トリペプチドXの分子量より56大きい分子量をもつ物質が生成した。

操作２：トリペプチドXの２つのペプチド結合を部分的に加水分解することにより，２種類のジペプチドY，Zが得られた。YとZをそれぞれ水に溶かし，濃硝酸を加えて充分に加熱すると，いずれも黄色に変化した。さらにこれを冷却して塩基性にすると，いずれも橙黄色になった。

操作３：ジペプチドYとZをそれぞれエタノールに溶かし，少量の濃硫酸を加えて加熱したところ，分子量が280と352の物質が生成した。

名称	3文字略号	示性式	分子量
グリシン	Gly	$H_2N-CH-COOH$（CH に H が結合）	75
アラニン	Ala	$H_2N-CH-COOH$（CH に CH_3 が結合）	89
セリン	Ser	$H_2N-CH-COOH$（CH に CH_2-OH が結合）	105
アスパラギン酸	Asp	$H_2N-CH-COOH$（CH に CH_2-COOH が結合）	133
リシン	Lys	$H_2N-CH-COOH$（CH に $CH_2-(CH_2)_3-NH_2$ が結合）	146
グルタミン酸	Glu	$H_2N-CH-COOH$（CH に CH_2-CH_2-COOH が結合）	147
フェニルアラニン	Phe		165
チロシン	Tyr		181

問１　操作1の結果は，トリペプチドX1分子中にどのような官能基がいくつ含まれることを示しているか，答えよ。

問２　操作２の結果は，あるアミノ酸に特有の構造の存在を示している。表中のアミノ酸の中から，その構造をもつものを選び，３文字略号を用いてすべて答えよ。

問３　操作１～３の結果から，考えられるトリペプチドXの一次構造を，下記の例のように３文字略号を用いてすべて答えよ。

（例）

示性式	３文字略号
$H_2N-CH(H)-CONH-CH(CH_3)-CONH-CH(CH_2-OH)-COOH$	Gly—Ala—Ser

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第22講　確認テスト

1　次の文章を読み，問１，２に答えよ。

アミノ酸は分子中にアミノ基とカルボキシ基があるため，両性電解質の性質をもつ。グリシンは次のように電離し，K_{a1}，K_{a2} はそれぞれの電離定数を表している。

$$CH_2(NH_3^+)COOH \overset{K_{a1}}{\rightleftarrows} CH_2(NH_3^+)COO^- + H^+ \qquad K_{a1} = 4.57 \times 10^{-3}\,(mol/L)$$
（陽イオン型）　（両性イオン型）

$$CH_2(NH_3^+)COO^- \overset{K_{a2}}{\rightleftarrows} CH_2(NH_2)COO^- + H^+ \qquad K_{a2} = 2.51 \times 10^{-10}\,(mol/L)$$
（両性イオン型）　（陰イオン型）

問１　次のグリシン水溶液【A】および【B】の水素イオン濃度(mol/L)として，最も近い値の組合せはどれか。

【A】グリシンの陽イオン型と両性イオン型のモル数の比が１：１で含まれる水溶液(ただし，陰イオンの存在は無視できるものとする。)

【B】グリシンの陰イオン型と両性イオン型のモル数の比が10：１で含まれる水溶液(ただし，陽イオンの存在は無視できるものとする。)

	【A】	【B】
ア	4.57×10^{-2}	2.51×10^{-9}
イ	4.57×10^{-2}	2.51×10^{-10}
ウ	4.57×10^{-2}	2.51×10^{-11}
エ	4.57×10^{-3}	2.51×10^{-9}
オ	4.57×10^{-3}	2.51×10^{-10}
カ	4.57×10^{-3}	2.51×10^{-11}
キ	4.57×10^{-4}	2.51×10^{-9}
ク	4.57×10^{-4}	2.51×10^{-10}
ケ	4.57×10^{-4}	2.51×10^{-11}

問２　グリシンの等電点におけるグリシン水溶液の水素イオン濃度と電離定数の関係を示した式はどれか。

ア　$K_{a1} + K_{a2} = [H^+]$　　イ　$K_{a1} - K_{a2} = [H^+]$　　ウ　$\dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = [H^+]$

エ　$K_{a1} \times K_{a2} = [H^+]$　　オ　$K_{a1} + K_{a2} = [H^+]^2$　　カ　$K_{a1} - K_{a2} = [H^+]^2$

キ　$\dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = [H^+]^2$　　ク　$K_{a1} \times K_{a2} = [H^+]^2$　　ケ　$K_{a1} - K_{a2} = \dfrac{[H^+]}{2}$

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第22講　演習問題

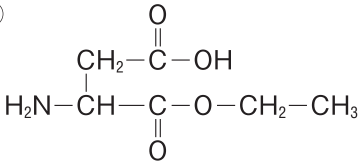
29　(1)　問1　(イ)　双性　　(ロ)　陽

問2　6.0

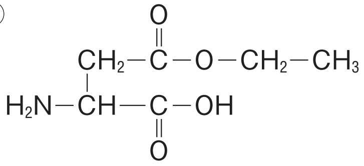
問3　2.4

(2)　問4　①　B　　②　B　　③　A

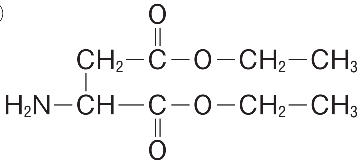
構造　①



②



③



問5　pH1.0　①　(a)　②　(a)　③　(a)

pH12.0　①　(c)　②　(c)　③　(b)

30　(1)　(a)　6種　　(b)　24種

(2)　20

(3)　問1　カルボキシ基・2個

問2　Phe，Tyr

問3　Asp−Tyr−Ala　　Ala−Tyr−Asp

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第22講　確認テスト

1　問１　カ　　問２　ク

【解説】

問１

$$K_{a1}=\frac{[GH][H^+]}{[GH_2{}^+]}=4.57\times10^{-3}(mol/L)$$

$$K_{a2}=\frac{[G^-][H^+]}{[GH]}=2.51\times10^{-10}(mol/L)$$

A.　$[GH_2{}^+]=[GH]$より，$K_{a1}=[H^+]$となるため，

$$[H^+]=K_{a1}=4.57\times10^{-3}(mol/L)$$

B.　$[G^-]=10[GH]$より，$K_{a2}=10[H^+]$となるため，

$$[H^+]=K_{a2}\times10^{-1}=2.51\times10^{-11}(mol/L)$$

問２　等電点では，$[GH_2{}^+]=[G^-]$が成立するため，

$$K_{a1}\times K_{a2}=[H^+]^2$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。